

VŠB - Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Nanotechnologie



**Hydrotermální syntéza a charakterizace
kompozitů kaolinit/ZnO**

**Hydrothermal synthesis and characterization of
the kaolinite/ZnO composites**

Student: Vladimír Foldyna

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.

Ostrava, 2013

Zadání bakalářské práce

Student:

Vladimír Foldyna

Studijní program:

B3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

3942R001 Nanotechnologie

Téma:

Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO
Hydrothermal synthesis and characterization of the kaolinite/ZnO
composites

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce bude příprava kompozitů kaolinit/ZnO hydrotermální syntézou. Dále pak charakterizace připravených nanokompozitů kaolinit/ZnO prostřednictvím vybraných, fyzikálně-chemických metod studia. U vybraného kompozitního materiálu pak bude sledována antibakteriální a fotokatalytická aktivita. Bakalářská práce bude obsahovat následující části:

1. Úvod

Význam kompozitů na bázi vrstevnatých silikátů modifikovaných nanočásticemi oxidu zinečnatého.

2. Teoretická část

Oxid zinečnatý a jeho vlastnosti.

Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic oxidu zinečnatého.

Potenciální využití nanokompozitů kaolinit/ZnO.

3. Praktická část

Příprava kompozitů kaolinit/ZnO hydrotermální syntézou.

Charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO, použitím vybraných fyzikálně-chemických metod studia.

Fotokatalytická a antibakteriální aktivita.

4. Diskuze a závěry

Seznam doporučené odborné literatury:

Klingshirn C. F., Meyer B. K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer Series in Materials Science, 359 p. ISBN 978-3-642-10-576-0.

Weiss Z., Kužvart M. Jílové minerály. Jejich nanostruktura a využití, Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, (2005) 281 s. ISBN 80-246-0868-5.

Xiaoling Xu, Hemiao Pang, Zuowan Zhou, Ximei Fan, Shuchun Hu, Yong Wang. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism, *Advanced Powder Technology* **22** (2011) 634-638.

Is Fatimah, Shaobin Wang, Dessy Wulandari. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue, *Applied Clay Science* **53** (2011) 553-560.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.**

Datum zadání: 16. 11. 2012

Datum odevzdání: 15. 05. 2013

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry

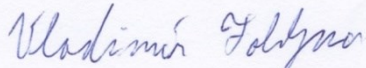


prof. Ing. Petr Noskiewiž, CSc.
prorektor pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci na téma Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 15. 5. 2013

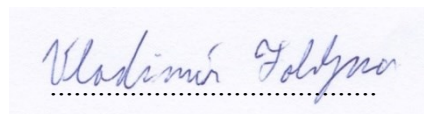
A handwritten signature in blue ink, reading "Vladimír Foldyna", written over a dotted line.

Vladimír Foldyna

Prohlášení

- byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB -TUO na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby.

V Ostravě: 15. 5. 2013



Vladimír Foldyna

Adresa trvalého pobytu: nám. gen. Svobody 2154/28, 730 00, Ostrava, Zábřeh



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Poděkování

Tato bakalářská práce byla vypracována v rámci projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR.

Chtěl bych poděkovat především Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D. za příkladné vedení a čas strávený nad problematikou bakalářské práce, dále rodině a kamarádům za podporu během studia.

Abstrakt

Příprava nanokompozitů kaolinit/ZnO probíhala hydrotermální syntézou směsi kaolinu s oxidem zinečnatým. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu zinečnatého v takto připravených kompozitech představoval požadované množství ZnO. Připravené kompozity byly následně charakterizovány použitím kombinací metod rentgenové fluorescenční spektrofotometrie, skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy a fotoluminiscenční spektroskopie. U syntetizovaných fotokatalyzátorů byla zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7. Antibakteriální aktivita kompozitu kaolinit/ZnO byla testována na bakteriálním kmeni *Escherichia coli*.

Klíčová slova: kaolinit, oxid zinečnatý, nanokompozit, fotokatalytická aktivita, antibakteriální aktivita.

Abstract

The photoactive kaolinite/ZnO nanocomposites were prepared by a reaction between the aqueous solutions of the reactants of zinc oxide (zinc chloride and sodium hydroxide solutions) and kaoline. Using a simple hydrothermal procedure the composites containing 10 wt. %, 30 wt. % and 50 wt. % of ZnO were prepared. The prepared samples were investigated using X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescence spectroscopies. Photodegradation activity of the composites prepared was evaluated by the discoloration of AcidOrange 7 aqueous solution. Antibacterial activity of the kaolinite/ZnO was tested on enterotoxigenic *Escherichia coli*.

Keywords: kaolinite, zinc oxide, nanocomposite, photoactivity, antibacterial activity.

Bibliografická citace

FOLDYNA, V. *Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.

Obsah

- I. Úvod (9)
- II. Teoretická část (11)
 - II. 1. Oxid zinečnatý (ZnO) (11)
 - II. 1. 1. Úvod (11)
 - II. 1. 2. Krystalová struktura a chemická vazba (12)
 - II. 1. 3. Aplikace oxidu zinečnatého (14)
 - II. 1. 4. Oxid zinečnatý jako fotokatalyzátor (15)
 - II. 2. Jílové minerály, kaolinit (18)
 - II. 2. 1. Úvod (18)
 - II. 2. 2. Kaolinit (18)
 - II. 2. 3. Přeměny kaolinitu vlivem zahřívání (20)
 - II. 2. 4. Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic oxidu zinečnatého (21)
- III. Praktická část
 - III. 1. Přístrojové vybavení a použité metody charakterizace syntetizovaných fotokatalyzátorů (23)
 - III. 1. 1. Úvod (23)
 - III. 1. 2. Stanovení výsledného obsahu ZnO titračně (23)
 - III. 1. 3. Stanovení obsahu ZnO pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS) (24)
 - III. 1. 4. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD) (24)
 - III. 1. 5. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů (25)
 - III. 2. Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO (27)
 - III. 2. 1. Úvod (27)
 - III. 2. 2. Laboratorní postup přípravy kompozitu KAZN1Y (27)
 - III. 2. 3. Kalcinační procesy pro KAZN15 (28)
 - III. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia (30)
 - III. 3. 1. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD) (30)
 - III. 3. 2. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) (31)
 - III. 3. 3. Fotoluminiscenční spektroskopie (PL) (33)

III. 4.	Testy vyluhovatelnosti, antibakteriální a fotokatalytická aktivita (36)
III. 4. 1.	Testy vyluhovatelnosti (36)
III. 4. 2.	Antibakteriální aktivita (37)
III. 4. 3.	Fotokatalytická aktivita (39)
IV.	Závěr (41)
	Použitá literatura (43)
	Seznam zkratek (46)
	Příloha (47)

I. Úvod

Bakalářská práce se zaměřuje na výzkum fotokatalyzátorů na bázi vrstevnatých silikátů modifikovaných nanočásticemi oxidu zinečnatého (ZnO). Nanočástice ZnO jsou v tomto případě přímo vyrostlé na vhodné silikátové matici a jejich ukotvení tak eliminuje případná environmentální rizika nanočástic při těchto technologiích i při praktickém využívání těchto materiálů [1]. Kaolinit patří mezi známé jílové minerály, které představují vhodné nosiče pro pěstování nanočástic fotokatalyticky aktivního oxidu zinečnatého na jejich povrchu. Kompozity typu kaolinit/ZnO mohou potenciálně nacházet využití v mnoha průmyslových, farmaceutických, biologických a environmentálních aplikacích. Výrazný synergický efekt spolupůsobení světelného záření a vybraného polovodiče totiž slibuje nesmírné možnosti všestranného využití v praktickém životě [2].

Jako vhodný nosič pro ukotvení nanočástic fotokatalyticky aktivního oxidu zinečnatého byl v této práci použit kaolinit. Fotokatalytická aktivita nanočástic ZnO ukotvených na kaolinitové matici je podstatně vyšší než fotokatalytická aktivita čistého oxidu zinečnatého připraveného stejným způsobem. Další výhodou technologie ukotvení nanočástic ZnO je, že vylučuje jakákoliv environmentální rizika, protože nanočástice oxidu zinečnatého jsou na jílové matici pevně ukotvené. Neméně významnou předností kompozitů typu kaolinit/ZnO je jejich nízká cena ve srovnání s cenou jiných látek podobných vlastností [3].

Předmětem výzkumu bakalářské práce bylo optimalizovat laboratorní postup přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO, s cílem dosáhnout požadovaného obsahu oxidu zinečnatého v takto připravených kompozitech. Výsledný obsah ZnO v připravených kompozitech byl stanoven titračně, a také pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie. Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání bylo nezbytné použít standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových materiálů. Proto byla u připravených kompozitů zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7. Vyhodnocení změny koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Kompozity byly následně charakterizovány použitím kombinací metod rentgenové práškové difrakční analýzy, skenovací elektronové mikroskopie a fotoluminiscenční spektroskopie. Testy vyluhovatelnosti byly použity jako doplňková metoda k určení stability ukotvení nanočástic ZnO na kaolinitové matici. Antibakteriální aktivita kompozitu kaolinit/ZnO byla testována na bakteriálním kmeni *Escherichia coli*.

Bakalářská práce svým tematickým zaměřením navazuje na úspěšně ukončený projekt MPO FT-TA4/025 „Nanomateriály nové generace a jejich průmyslové aplikace“. Výsledky bakalářské práce byly prezentovány na dvou workshopech (mezinárodním i tuzemském), které byly pořádány v rámci projektu CZ.1.07/2.3.00/20.0074 „Nanotechnologie - báze pro mezinárodní spolupráci“ (Příloha). Výsledky bakalářské práce byly rovněž předmětem příspěvku na mezinárodní konference NANOCON 2012. V rámci bakalářské práce vznikla spolupráce s výzkumným ústavem veterinárního lékařství v Brně, kde byla testována antibakteriální aktivita připravených kompozitů.

-
- [1] KAEGI, R., A. ULRICH, B. SINNET, R. VONBANK, A. WICHSER, S. ZULEEG, H. SIMMLER, S. BRUNNER, H. VONMONT, M. BURKHARDT a M. BOLLER. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* [online]. 2008, č. 156, 233–239 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0269-7491. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.08.004. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog/cvut.cz/science/article/pii/S0269749108004144>
- [2] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. *Zinc Oxide: Form Fundamental Properties Towards Novel Application*. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.
- [3] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K. *Příprava a vlastnosti nanočástic oxidu přechodných kovů na kaolinitové matrici*. Ostrava, 2011. Disertační práce. VŠB - Technická universita Ostrava. Vedoucí práce P. Čapková.

II. Teoretická část

II. 1. Oxid zinečnatý (ZnO)

II. 1. 1. Úvod

Oxid zinečnatý je anorganická sloučenina s chemickým vzorcem ZnO. Oxid zinečnatý je nejdůležitější z vyráběných sloučenin zinku. Byl nevyhnutelným vedlejším produktem při primitivní výrobě mosazi, a proto byl znám dříve než samostatný kov. Vyrábí se spalováním zinkových par v proudě vzduchu, a to buď přímo po pražení rudy, nebo z par získaných z předem přečištěného zinku; druhým zmíněným postupem lze připravit čistší a bělejší produkt. Dále pak oxidací sulfidu zinečnatého nebo termickým rozkladem uhličitanu, dusičnanu či hydroxidu zinečnatého. Je to bílý jemnozrnný materiál, který je téměř nerozpustný ve vodě. Oxid zinečnatý je amfoterní, rozpouští se v zásadách za vzniku zinečnanů a v kyselinách za vzniku zinečnatých solí [4].

Hlavní průmyslové použití ZnO je při výrobě pryže, kde zkracuje dobu vulkanizace. Jako pigment ve výrobě barev má výhodu nad tradiční olovnatou bělobou v tom, že je netoxický. Oxid zinečnatý vykazuje ve srovnání s TiO_2 nižší index lomu, z čehož vyplývá jeho snížená krycí schopnost. Zlepšuje chemickou odolnost skla, a proto se používá ve výrobě speciálních skel, emailů a glazur. V chemickém průmyslu je obvyklým výchozím materiálem pro výrobu dalších zinečnatých sloučenin, z nichž nejdůležitější jsou zinečnatá mýdla (tj. soli mastných kyselin palmitové a stearové), která se používají jako sušidla nátěrových hmot, stabilizátory plastů a jako fungicidy. V lékařství se používá pro přípravu mastí a zásypů [2, 4].

II. 1. 2. Krystalová struktura a chemická vazba

Vzhledem ke stabilitě zaplněných orbitalů d má zinek jen málo z charakteristických vlastností přechodných kovů, přestože svým postavením v periodické tabulce mezi d -prvky patří. Na rozdíl od prvků podskupiny mědi nejsou schopny prvky podskupiny zinku využít k vazebným účelům d -elektrony. Z toho vyplývá maximální oxidační stav II , který je pro atomy Zn jediným oxidačním stavem. V tabulce 1 jsou uvedeny charakteristické vlastnosti zinku. Sloučeniny zinku jsou převážně bezbarvé a diamagnetické, čímž se podobají sloučeninám nepřechodných kovů. Na rozdíl od mnohých nepřechodných prvků však Zn tvoří stabilní komplexy s aminy, halogenidy a kyanidy [4].

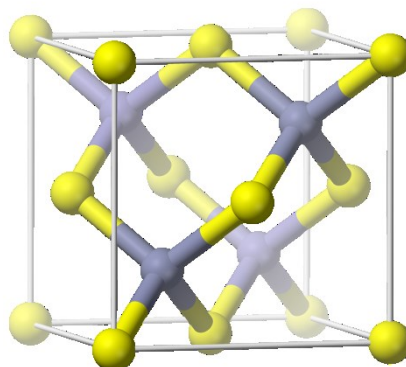
Tabulka 1. Charakteristické vlastnosti zinku

	Zn
Elektronová konfigurace	$(Ar)3d^{10}4s^2$
Elektronegativita	1,7
Poloměr (pm) kovový	134
Poloměr (pm) iontový M^{2+}	74
Nejstálější oxidační číslo	II
Teplota tání/varu ($^{\circ}C$)	419,5/907
Hustota (g/cm^3)	7,14

Oxid zinečnatý je polovodič složený z prvků zinku $_{30}Zn$ (II. B skupina) a kyslíku $_8O$ (VI. A skupina). Zinek má elektronovou konfiguraci $(Ar)3d^{10}4s^2$ a elektronová konfigurace kyslíku je $(He)3d^{10}4s^2$. Vázání ZnO v jeho krystalové mřížce je ovlivněno sp^3 hybridizací elektronových stavů, která způsobuje čtyři ekvivalentní orbitály a směřuje k tetraedrické geometrii. Každý ze zinečnatých iontů má kolem sebe čtyři sousední ionty kyslíku uspořádané do tetraedru. Ve výsledném polovodičovém krystalu představuje vazba sp^3 valenční pás. Zatímco vodivostní pás vzniká z nevazebné části. Vysoká kohezivní energie vazby je 7,52 eV, což vede k velmi vysoké teplotní stabilitě [2].

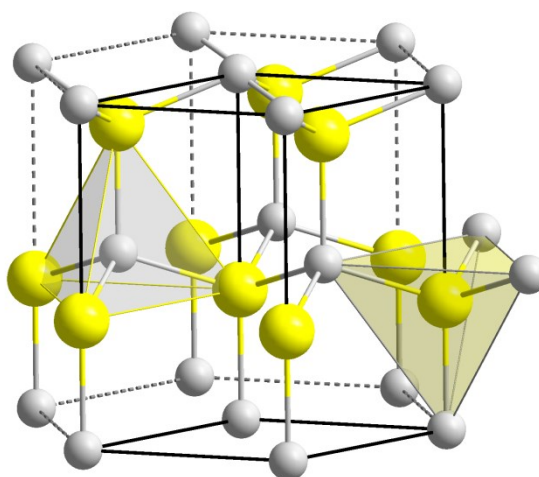
Oxid zinečnatý se může vyskytovat ve dvou hlavních modifikacích:

Kubický sfalerit - nahradíme-li dvojice atomů uhlíku v kubickém diamantu pravidelně se střídajícími dvojicemi atomů Zn a O, získáme strukturu sfaleritu. Jeho mřížka se skládá ze dvou samostatných plošně centrovaných kubických mřížek. Uzlové body jedné z nich jsou obsazeny atomy zinku, druhou mřížku vytvářejí atomy kyslíku. Každý atom Zn je obklopen tetraedricky uspořádanou čtveřicí atomů O. Také koordinace každého atomu kyslíku čtyřmi atomy zinku je tetraedrická, viz obrázek 1 [2].



Obrázek 1. Kubický sfalerit [5].

Hexagonální wurtzit - tento strukturní typ je odvozen od hexagonálního diamantu nahrazením uhlíkových atomů atomy Zn a O. Také u této struktury je vzájemná koordinace obou druhů stavebních jednotek tetraedrická. Tetraedry ZnO_4 leží v zákrytu a vytvářejí tak šestiboké kanály, které procházejí celým krystalem, viz obrázek 2 [2].



Obrázek 2. Hexagonální wurtzit [6].

II. 1. 3. Aplikace oxidu zinečnatého

V minulosti se používal oxid zinečnatý v kopírkách a faxech jako fotocitlivá substance, která mění svůj odpor v závislosti na tom, jakou intenzitou je osvětlena. Oxid zinečnatý patří k základním materiálům současných křemíkových článků na bázi tenkých vrstev. Slouží jako transparentní vodivá elektroda na povrchu článku a rovněž jako reflexní vrstva uvnitř článku. V elektronice se už řadu let ZnO používá k výrobě varistorů [2].

Oxid zinečnatý vykazuje výborné mechanické vlastnosti. Vysoká tepelná kapacita a tepelná vodivost, nízká tepelná roztažnost a vysoká teplota tání oxidu zinečnatého se využívají v keramickém průmyslu. Přidává se do pneumatik, kde díky své vysokoteplotní vodivosti pomáhá odvádět teplo, což snižuje opotřebení a zabraňuje drobení pneumatik. Oxid zinečnatý se využívá ve stavebnictví, přidává se do betonových směsí, prodlužuje dobu tuhnutí a zlepšuje hydraulické vlastnosti [2, 4].

Další použití ZnO je ve výrobě zinkových feritů, kde Zn^{2+} vytěsní z tetraedrických dutin Fe^{3+} . Snižování poměru počtu iontů Fe^{3+} v tetraedrických a oktaedrických dutinách snižuje Curieovu teplotu. Magnetické vlastnosti těchto feritů mohou být řízeny upravením obsahu zinku. Je výchozím prekursorem pro výrobu dalších zinečnatých sloučenin a používá se jako katalyzátor v řadě reakcí [2, 4].

ZnO je využíván v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu jako absorbér UV záření. Má protizánětlivé a bakteriostatické účinky [2].

Tím výčet zdaleka nekončí, ale už uvedené aplikace poukazují na velikou perspektivu oxidu zinečnatého. Díky svým unikátním vlastnostem je ZnO stále více aplikován v různých oborech lidské činnosti. Na současné aplikace se spotřebuje více než 100 000 tun oxidu zinečnatého ročně [2].

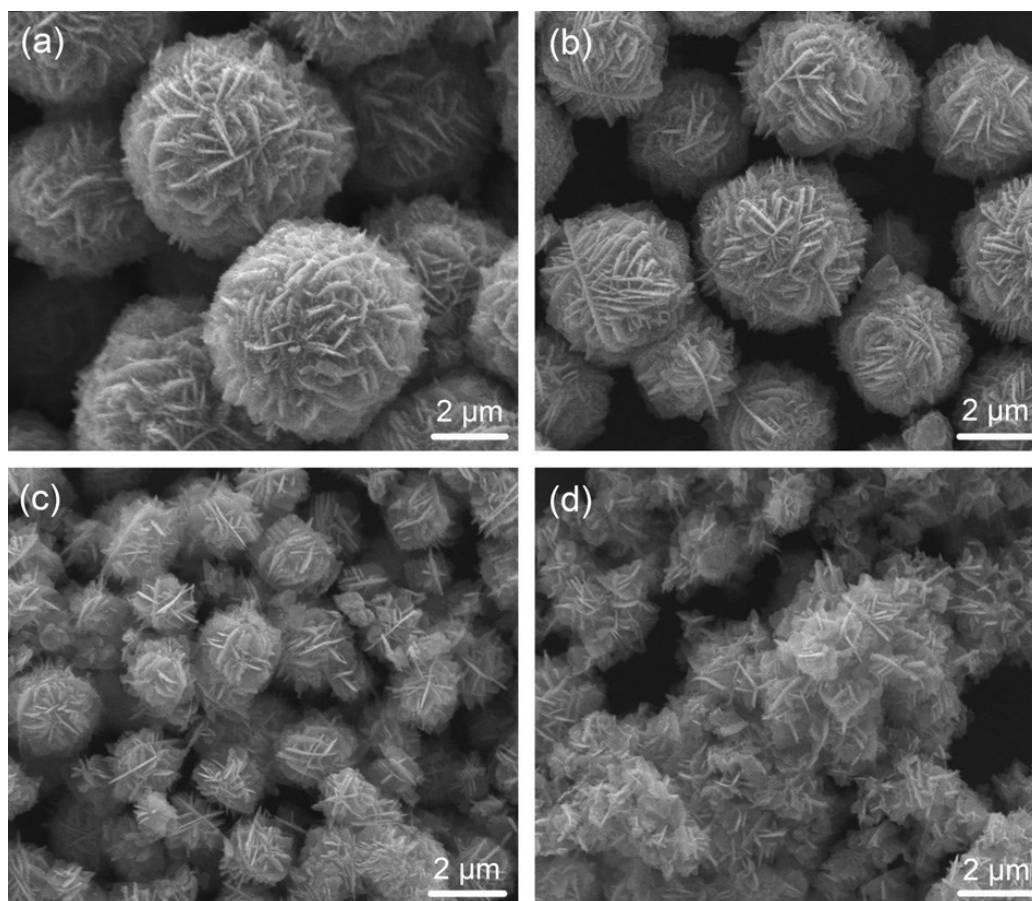
II. 1. 4. Oxid zinečnatý jako fotokatalyzátor

Anatasová forma oxidu titaničitého a oxid zinečnatý jsou fotoaktivní polovodiče a jsou si svými fotokatalytickými vlastnostmi dosti podobné. Pro oxid titaničitý se strukturou anatasu je energie zakázaného pásu 3,2 eV (elektronvolt), což odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro oxid zinečnatý je 3,4 eV, což odpovídá UV světlu, a to o vlnové délce kratší než 368 nm. Energie zakázaného pásu pro polovodič představuje minimum světelné energie potřebné k přeskočení elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního. Ve valenčním pásu poté vzniknou díry, které jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Vzniklé díry mohou reagovat s vodou a vytvářet vysoce reaktivní hydroxylový radikál. Jak díry, tak hydroxylové radikály, jsou velmi silná oxidační činidla, která lze využít k oxidaci většiny organických materiálů. Významnou podobností obou oxidů je vznik povrchově vázaných hydroxylových radikálů [7, 8].

Fotokatalytický účinek obou oxidů je ovlivněn velikostí a tvarem částic a měrným povrchem. Fotokatalytické oxidy mohou být účinné proti mikroorganismům, ale také rozkládají organické polymery. Nanočástice ZnO jsou dodávány v různé kvalitě, buď ve formě prášku o vysoké čistotě a často s povrchovou úpravou, nebo ve formě suspenzí ve vodě či organických rozpouštědlech. Velikost nanočástic ZnO je nejčastěji v rozmezí 10 až 90 nm. Jejich baktericidní účinky jsou podle publikovaných údajů založeny na průniku iontů přes stěny buněk mikroorganismů a narušení jejich látkové výměny. Ve vrchních nátěrech se využívají nanočástice ZnO také jako absorbery UV záření. Doporučují se na biocidní nátěry stěn a střech jako ochrana před působením plísní a řas [8].

Nově syntetizované materiály na bázi oxidu zinečnatého mohou mít oproti běžné zinkové bělobě unikátní vlastnosti. Byly vyvinuty syntetické postupy, které vedou k rozmanitým nanostrukturním formám ZnO. Ukázalo se, že morfologické parametry těchto produktů, jako jsou tvar a velikost částic, včetně rozptylu těchto parametrů významně ovlivňují jejich výsledné vlastnosti. Důležitou podmínkou je, aby velikost částic oxidu zinečnatého byla pouhých několik nanometrů ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Jen tehdy, má-li ZnO vysokou hodnotu tzv. specifického povrchu, se docílí vysokého katalytického účinku. Pro získání vysoké reaktivity se tedy předpokládá, že částice by měly být co nejmenší a jejich povrch co možná největší [9].

Morfologie výsledné nanostruktury může být ovlivněná změnou klíčových parametrů při laboratorním postupu přípravy (prekursor, pH, reakční teplota, množství rozpouštědla, rychlost ohřevu atd.). Při přípravě oxidu zinečnatého pro fotokatalytické použití může být řízen rozměr primárních částic, které určují skutečný povrch, změnou podmínek hydrolýzy. Hydrolýza zahrnuje reakci výchozího materiálu, kterým může být například (a) dusičnan zinečnatý, (b) octan zinečnatý, (c) síran zinečnatý, (d) chlorid zinečnatý, viz obrázek 3 [9].



Obrázek 3. SEM částic ZnO_2 z různých prekursorů (a) dusičnan zinečnatý, (b) octan zinečnatý, (c) síran zinečnatý, (d) chlorid zinečnatý [9].

-
- [2] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. *Zinc Oxide: Form Fundamental Properties Towards Novel Application*. Berlín: Springer, 2010. Editori: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.
- [4] GREENWOOD, N. N. a A. EARBshaw. *Chemie prvků*. První vydání. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9

- [5] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z:
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Sphalerite-unit-cell-3D-balls.png>
- [6] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z:
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png
- [7] HERRMANN, J. M., C. DUCHAMP, M. KARKMAZ, B. T. HOAI, H. LACHHEB, E. PUZENAT a C. GUILLARD. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, č. 146, 624–629 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0304-3894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.095. Dostupné z:
<http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science/article/pii/S0304389407005559>
- [8] HOCHMANNOVÁ, L. a J. VYTRÁSOVÁ. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antibakteriální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy* [online]. 2009, č. 104, s. 940-990 [cit. 2013-04-21]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf
- [9] XU, Xiaoling, Hemiao PANG, Zuowan ZHOU, Ximei FAN a Yong WANG. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. *Advanced Powder Technology* [online]. 2011, č. 22, 634–638 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0921-8831. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.017. Dostupné z:
<http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science/article/pii/S0921883110001949#>

II. Teoretická část

II. 2. Jílové minerály, kaolinit

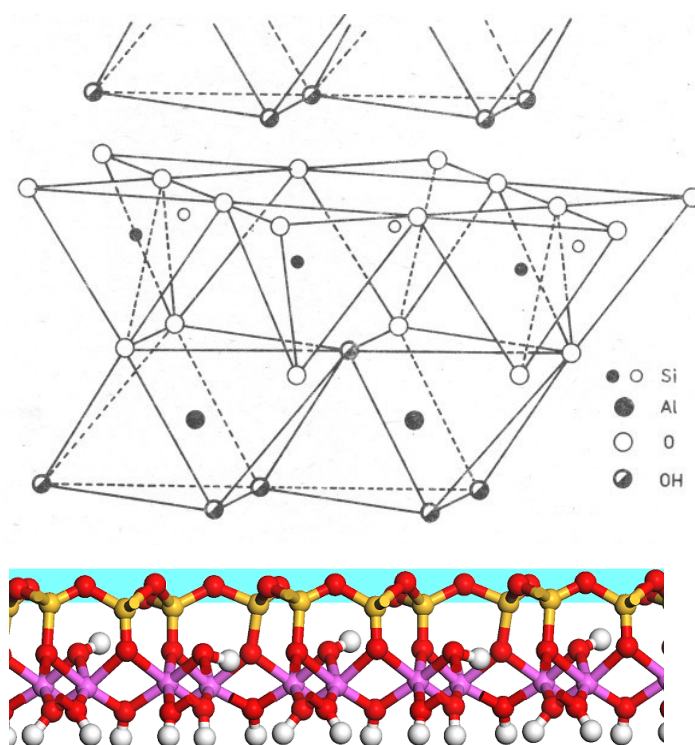
II. 2. 1. Úvod

Jílové minerály patří mezi nejrozšířenější minerály v zemské kůře a řadí se k prvním surovinám, které se lidstvo naučilo využívat. Jílové minerály patří k přírodním nanomateriálům, jejichž strukturu lze dle potřeby modifikovat a technologicky využít. Za významnou vlastnost jílových minerálů se považuje možnost modifikovat jejich vrstevnaté struktury pomocí procesu interkalace. Další neméně významnou předností jílových minerálů je jejich nízká cena ve srovnání s cenou jiných látek podobných vlastností. Charakteristická vrstevnatá struktura, prostor v mezivrstvi a povrchové vlastnosti jílových minerálů dokazují, že se jedná o velmi perspektivní materiály s širokými možnostmi průmyslových, farmaceutických, biologických a environmentálních aplikací [10, 11].

II. 2. 2. Kaolinit

Kaolinit patří k nejvýznamnějším fylosilikátům, a to jak z hlediska rozšíření v přírodě, tak i z hlediska jeho průmyslového využití. Kaolinit je minerál, který patří mezi tzv. jílové minerály. Je hlavní složkou kaolínu - průmyslově využívané horniny. Chemický vzorec minerálu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Struktura minerálu je tvořena jednou tetraedrickou a jednou dioktaedrickou sítí. Kaolinit je tvořen siloxanovou vrstvou na síti tetraedrů (SiO_4), uspořádaných v hexagonální symetrii. Siloxanová vrstva je vázána s vrstvou gibbsitového typu, jenž je tvořena sítí oktaedrů (Al-O,OH). Na centrální atom hliníku se vážou čtyři OH skupiny a dva atomy kyslíku. Jedna třetina oktaedrických míst je vakantní. Vrstvy jsou mezi sebou pevně spojeny systémem vodíkových vazeb. Velkou soudržnou energii dodávají kaolinitu překrývající se dipóly, které vytváří síť vodíkových vazeb v mezivrstvi. Vrstevnatá struktura kaolinitu je znázorněná na obrázku 4. Barva minerálu bez příměsí je bílá, velmi časté jsou nažedlé a nažloutlé odstíny způsobené minerálními příměsemi. Kaolinit obsahuje ve své struktuře velmi často malé množství (procenta) vrstev slídy, smektitu nebo vermikulitu [12].

Mezi základní metody identifikace a charakterizace kaolinitu patří rentgenová prášková difrakční analýza, elektronová mikroskopie, infračervená absorpční spektroskopie aj. Poruchy v uložení vrstev kaolinitů vedou k neuspořádanosti vrstevnaté struktury. Různě uspořádané kaolinity mají odlišné rentgenové difrakční záznamy. Pro uspořádané struktury jsou charakteristické úzké a intenzivní profily reflexí. Méně uspořádané struktury mají asymetrické a rozšířené profily reflexních křivek. Na základě naměřených hodnot v difrakčních záznamech byl vytvořen program *EXSY* (Plancon a Zacharie, 1990). Pomocí tohoto programu lze charakterizovat defekty ve struktuře kaolinitů, jako například translační poruchy mezi vrstvami 1:1, průměrný počet vrstev 1:1 v krystalických doménách [12].



Obrázek 4. Vrstevnatá struktura kaolinitu. Tetraedrické sítě jsou propojeny s dioktaedrickou sítí do vrstvy 1:1 [3].

II. 2. 3. Přeměny kaolinitu vlivem zahřívání

Za nejvýznamnější reakci v keramickém průmyslu je považována dehydroxylace kaolinitu. Tento heterogenní proces lze schematicky zapsat rovnicí (1). Při dehydroxylaci dochází k uvolnění a reakci dvou OH skupin ve struktuře kaolinitu za vzniku vody. Během dvoustupňového procesu probíhá přenos protonu vodíku za současného vzniku aniontu superoxidu (Maiti a Freund, 1981). Brindley a Nakahira (1959) studovali migraci Al z oktaedrů do tetraedrů v průběhu dehydroxylace kaolinitu. Procesy dehydroxylace jsou spojeny s migrací protonů z charakteristických pozic OH skupin do jiných pozic OH. Tento děj má za následek vyšší elektrickou vodivost dehydroxylovaného kaolinitu. Strukturní přeměny a dehydroxylace probíhají ve třech následujících fázích. První fáze probíhá v teplotním rozsahu 450-700 °C. Dochází při ní k výrazné přeměně kaolinitu po jeho dehydroxylaci za vzniku metakaolinitu. Tento proces lze schematicky zapsat rovnicí (2). Při teplotách 930-980 °C dochází k rekrystalizaci γ -Al₂O₃ a metakaolinitu na Si-Al spinel (druhá fáze). V rozsahu teplot 1200-1250 °C vzniká mullit (3Al₂O₃·2SiO₂) a cristobalit (SiO₂). Běžnou metodou pro studování strukturních změn během zahřívání jsou metody termické analýzy [12].



Po dehydroxylaci kaolinitu zanikne periodičnost ve směru uložení vrstev kolmém na bazální roviny. Chybí difrakce typu 00 l v difrakčních záznamech. Dehydroxylace kaolinitu je závislá na uspořádání struktury a výskytu strukturních poruch. Kaolinity s dobře uspořádanou strukturou podléhají dehydroxylaci při vyšších teplotách než kaolinity s neuspořádanými strukturami. Rychlost dehydroxylace je ovlivněná velikostí částic [12].

II. 2. 4. Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic oxidu zinečnatého

Jílové minerály jsou díky svému velkému povrchu ideálními nosiči nanočástic přechodných kovů i organických sloučenin. V literatuře jsou například diskutovány baktericidní účinky nanočástic stříbra. Z prací vyplynulo, že čím je menší velikost nanočástic, tím větší je baktericidní efekt. Velmi důležité vlastnosti pro využití ve všech aplikacích jsou čistota, velikost povrchu (až několik set m^2/g), složení a iontová výměnná kapacita. Tloušťka vrstev jílových minerálů je přibližně 1 nm. Vrstvy jsou pevné, nepoddajné, ale vykazují jistý stupeň flexibility [11, 12].

Výhodou technologie ukotvení nanočástic ZnO je, že vylučuje jakákoliv environmentální rizika, protože nanočástice oxidu zinečnatého jsou na jílové matrici pevně ukotveny. Fixací oxidu zinečnatého na povrchu kaolinitu získáváme kompozit typu kaolinit/ZnO (KAZN). Nanočástice ZnO si při tom zachovávají své vlastnosti, spojené s jejich nanorozměrem, a také vysokou fotokatalytickou účinností. Nosná složka (tzn. kaolinitová matrice) může po kalcinaci navíc vykazovat latentně hydraulické vlastnosti při zachování fotodegradační schopnosti nanočástic ZnO.

Tento kompozit může potenciálně nacházet využití v mnoha průmyslových, farmaceutických, biologických a environmentálních aplikacích. V poslední době jsou zkoumány kompozitní materiály na bázi vrstevnatých silikátů modifikovaných nanočásticemi oxidu zinečnatého, jež vykazují antibakteriální účinky [13]. Nanokompozity jsou připraveny z levných a snadno dostupných vstupních surovin, lze je tedy vyrábět průmyslově a jejich příprava není omezena pouze na malá (laboratorní) množství.

[3] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K. *Příprava a vlastnosti nanočástic oxidu přechodných kovů na kaolinitové matrici*. Ostrava, 2011. Disertační práce. VŠB - Technická universita Ostrava. Vedoucí práce P. Čapková.

[10] BACCOUR, H., M. MEDHIOUB, F. JAMOSSI, T. MHIRI a A. DAOUD. Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. *Materials Characterization* [online]. 2008, vol. 59, issue 11, s. 1613-1622 [cit. 2013-05-07]. ISSN1044-5803. DOI: 10.1016/j.matchar.2008.02.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580308000685>

- [11] KHAORAPAPONG, Nithima, Nuttaporn KHUMCHOO a Makoto OGAWA. Preparation of zinc oxide–montmorillonite hybrids. *Materials Letters*[online]. 2011, vol. 65, issue 4, s. 657-660 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0167-577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.11.052. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X10010232>
- [12] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Vydání první. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [13] HU, Caihong, Zhaotong YOU, Zhao Shuang LUAN a Weifen LI. Zinc Oxide–Montmorillonite Hybrid Influences Diarrhea, Intestinal Mucosal Integrity, and Digestive Enzyme Activity in Weaned Pigs. *Biological Trace Element Research* [online]. 2012, č. 149, 190–196 [cit. 2013-04-23]. ISSN 1559-0720. DOI: 10.1007/s12011-012-9422-9. Dostupné z: <http://80.link.springer.com/dialog.cvut.cz/article/10.1007%2Fs12011-012-9422-9>

Poznámky:

interkalace - proces, při kterém se do vhodné hostitelské struktury vpraví atomy, molekuly nebo komplexní ionty jiné látky

III. Praktická část

III. 1. Přístrojové vybavení a použité metody charakterizace syntetizovaných fotokatalyzátorů

III. 1. 1. Úvod

V této části bakalářské práce jsou popsány metody charakterizace připravených nanokompozitů, a to jak z hlediska jejich chemického složení, tak i struktury a vlastností. Obsah oxidu zinečnatého v připravených kompozitech byl stanoven titračně, a rovněž pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie. Struktura a fázové složení byly studovány pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy. Skenovací elektronová mikroskopie sloužila k popisu morfologie povrchu kompozitů. Testy vyluhovatelnosti byly použity jako doplňková metoda k určení stability ukotvení nanočástic ZnO na kaolinitové matrici [14].

Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání byly nezbytné standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových materiálů. Za tímto účelem byla u všech připravených kompozitů zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7. Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Antibakteriální aktivita kompozitu kaolinit/ZnO byla testována na bakteriálním kmeni *Escherichia coli* (ETEC) [15].

III. 1. 2. Stanovení výsledného obsahu ZnO titračně

Z dobře promíchaného vzorku bylo odpipetováno určité množství filtrátu do Erlenmayerovy baňky. Chelatometrické titrace je třeba provádět při určitém pH roztoku. Toto zajistí tzv. tlumivé roztoky (pufr), jejichž úkolem je udržet kyselost titrovaného roztoku během titrace na určité hodnotě. Poté bylo přidáno potřebné množství Schwarzenbachova tlumivého pufru (roztok ekvimolární směsi amoniaku a chloridu amonného ve vodě). Vizuální indikace bodu ekvivalence byla provedena pomocí indikátoru eriochromová čerň T. Ihned bylo titrováno roztokem Chelatonu III do vínového zbarvení stálého 5 minut. Na obrázku 5 můžeme pozorovat barevné změny, které nastanou během titračního stanovení výsledného obsahu oxidu zinečnatého. Výsledky chelatometrického stanovení výsledného obsahu ZnO jsou shrnuty v tabulce 2.



Obrázek 5. Barevné změny při titračním stanovení výsledného obsahu oxidu zinečnatého.

III. 1. 3. Stanovení obsahu ZnO pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS)

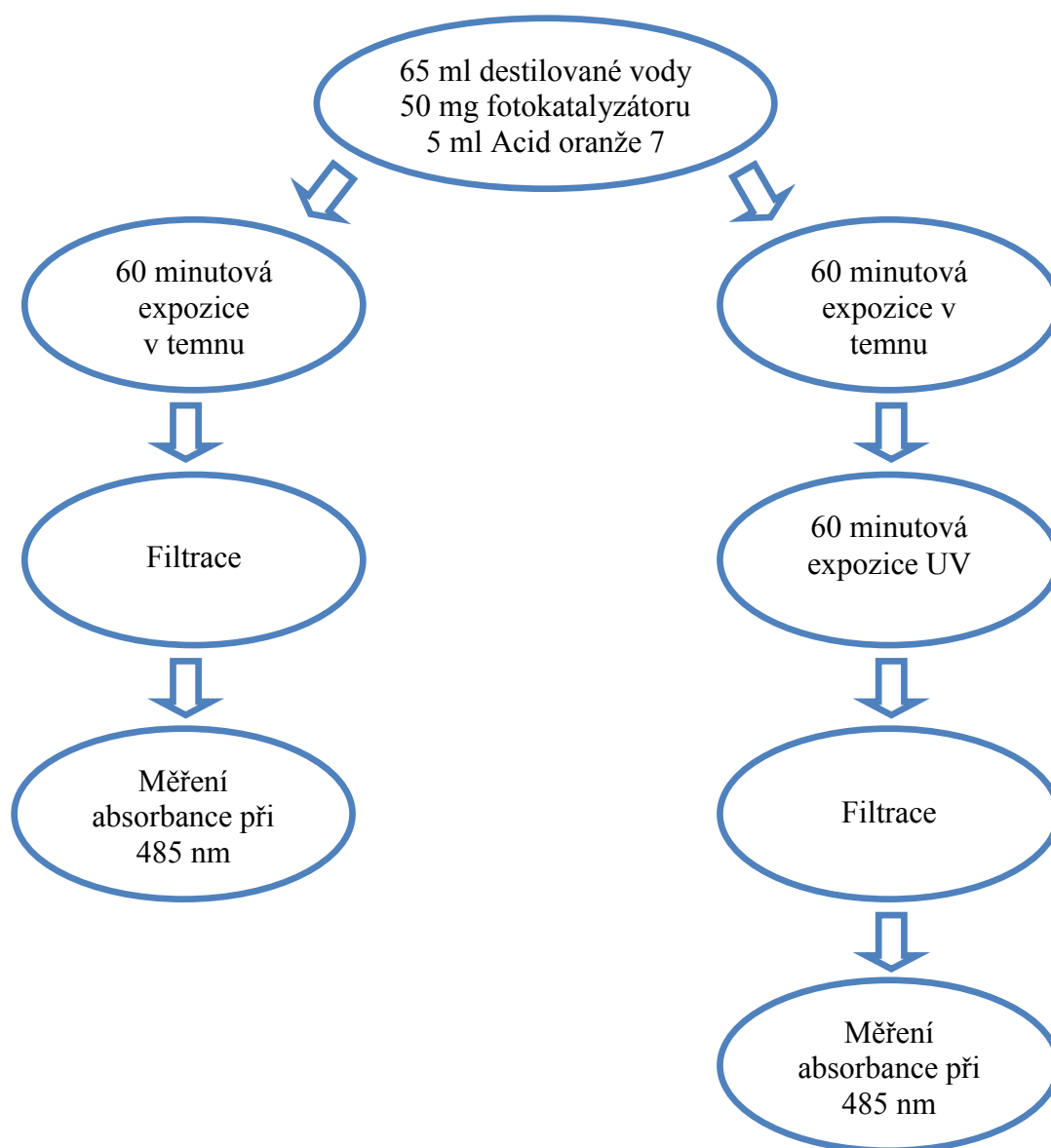
K tomuto účelu byl použit stolní energodisperzní polarizační rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS, jehož součástí je 50 W Pd rentgenka s koncovým okénkem. Spektrometr využívá nejmodernější SDD detektor. Software SW X-LAB Pro (programové vybavení) nabízí jasně uspořádané a jednoduše použitelné ovládání přístroje, včetně vyhodnocení dat. Výsledky procentuálního zastoupení oxidu zinečnatého v kompozitu, stanovené metodou rentgenové fluorescenční spektrofotometrie, jsou uvedeny v tabulce 2 [14].

III. 1. 4. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Práškové difrakční záznamy připravených kompozitů byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS). Přístroj je vybaven pozičně citlivým detektorem Vantec a generátorem Krystalloflex K780. Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa CoK_α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Během měření byl vzorek rotován za účelem eliminace přednostní orientace krystalu. Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004 (International Centre for Diffraction Data), obsahující 163 835 fází [14].

III. 1. 5. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů

Pro měření fotokatalytické aktivity bylo použito organické barvivo Acid Oranž 7 (A07, Oranž II). Acid Oranž 7 je poměrně stabilní a poskytuje tak velmi objektivní informace o fotokatalytickém rozkladu. Oranž II má maximální absorbanci při 485 nm, toto maximum odpovídá dvojně vazbě mezi dusíky v azoskupině. Tato vazba je při degradaci štěpena jako první [16]. Absorbance meziproduktů degradace A07 při vlnové délce 485 nm je minimální, což v kombinaci s předchozími vlastnostmi umožňuje přímé měření koncentrace Oranže II pomocí VIS spektrofotometrie. Na obrázku 6 je znázorněn schematický postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů.



Obrázek 6. Schéma metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity.

-
- [14] Centrum nanotechnologií: Přístrojové vybavení Centra nanotechnologií. *VŠB - Technická univerzita Ostrava* [online]. 2013 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <http://www.vsb.cz/9360/cs/okruhy/pristrojove-vybaveni/>
- [15] TRCKOVA, M., H. PRIKRYLOVA VONDRUSKOVA, Z. SRAMKOVA ZAJACOVA, K. MAMULOVA KUTLAKOVA, V. MATEJKA, J. KUKUTSCHOVA, Z. ZRALY a P. ALEXA. *Effect of kaolinite bearing ZnO nanoparticles on the post-weaning diarrhoea in weaned piglets*. Brno, 2012.
- [16] SAKKAS, V. A., I. M. ARABATZIS, I. K. KONSTANTINOOU, A. D. DIMOU, T. A. ALBANIS a P. FALARAS. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2004, vol. 49, issue 3, s. 195-205 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.12.008. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog/cvut.cz/science/article/pii/S0926337303005782>

Poznámky:

SDD - Silicon Drift Detector

III. Praktická část

III. 2. Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO

III. 2. 1. Úvod

Cílem optimalizace laboratorního postupu přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO bylo připravit kompozity s požadovaným obsahem oxidu zinečnatého na kaolinitové matrici. V první řadě byla tedy věnována pozornost výslednému obsahu ZnO a jeho efektu na výslednou fotokatalytickou aktivitu. Proto byla připravena koncentrační řada vzorků s obsahem 10, 30 a 50 hmotnostních procent oxidu zinečnatého v kompozitu. Výsledný obsah ZnO v připravených kompozitech byl stanoven titračně, a rovněž pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie. V následující kapitole budou popsány optimalizační studie pro výše zmíněné koncentrační řady.

III. 2. 2. Laboratorní postup přípravy kompozitu KAZN1Y

Jako jílová matrice byl vybrán směsný kaolin KKAF (firma LB MINERALS, s.r.o.), který byl sušen před vlastní hydrotermální syntézou přibližně 1 hodinu při 105°C. V této části bakalářské práce byly připraveny celkem 3 paralelní suspenze kaolinu KKAF s chloridem zinečnatým a hydroxidem sodným. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu zinečnatého v připravených kompozitech představoval 10, 30 a 50 hmotnostních procent.

Požadované množství chloridu zinečnatého (firma Lach-Ner, s.r.o.) bylo rozpuštěno v určitém množství destilované vody při dané teplotě. Stejným způsobem byl připraven roztok hydroxidu sodného (firma Lach-Ner, s.r.o.). Oba připravené roztoky byly vpraveny do reakční směsi. Následně byl vzniklý roztok promícháván po dobu 30 minut při určité teplotě. Po uplynulé době bylo do suspenze přidáno potřebné množství kaolinu KKAF. Dále byl proveden ohřev reakčních směsí na teplotu 100°C s následnou hydrolýzou po dobu 300 minut s určitým stupněm ředění. V průběhu hydrotermálního procesu byla neustále doplňována destilovaná voda na původní hladinu. Po ochlazení byla suspenze zfiltrována. Filtrát byl hodnocen konduktometricky v průběhu promývání kompozitů do dosažení vodivosti pod 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Při dosažení požadované vodivosti byly kompozity vysušeny při teplotě 105°C.

Výše uvedeným laboratorním postupem byly získány kompozity s označením uvedeným v tabulce 2. Kompozity byly označeny vždy KAZN1Y, kde *Y*...je teplota sušení (kompozity byly vysušeny při teplotě 105°C) a *Y*...je výsledný obsah oxidu zinečnatého v připravených vzorcích (tzn. 10, 30 a 50 hmotnostních procent).

Tabulka 2. Přehled připravených kompozitů, vodivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$), ztráta žíháním (%), rentgenová fluorescenční spektrofotometrie (XRFS, hm. %) a chelatometrická titrace (CHTP, hm. %).

Kompozit	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Ztráta žíháním (1000 °C) [%]	XRFS [hm. %]	CHTP [hm. %]
KAZN11	30,6	10,9	9,98	8,90
KAZN13	18,6	9,3	29,94	29,08
KAZN15	35,3	7,6	49,54	48,31

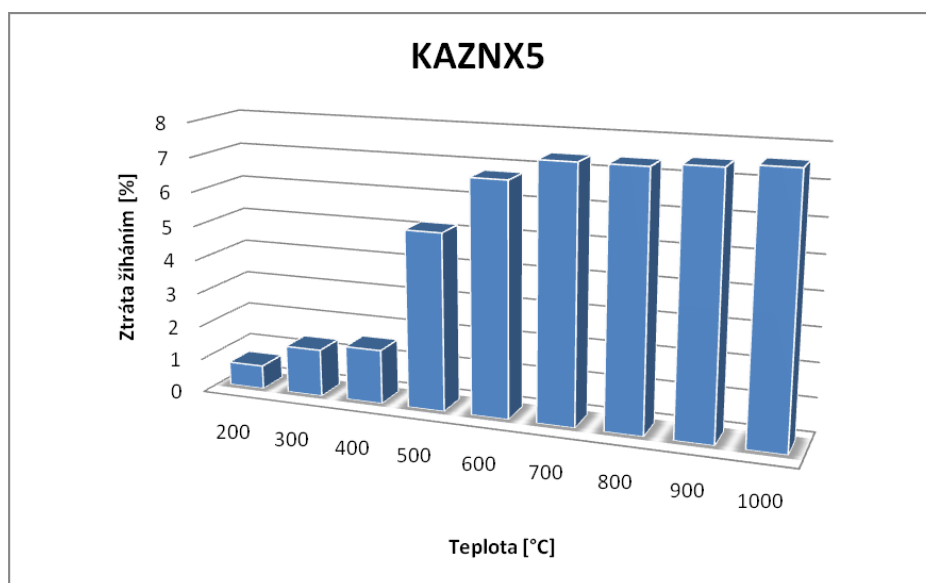
III. 2. 3. Kalcinační procesy pro KAZN15

V případě kompozitu KAZN15, který obsahuje 50 hmotnostních procent oxidu zinečnatého, byla vytvořena kalcinační řada od teploty 200 °C až po teplotu 1000 °C. Kalcinace byla provedena pro určitou teplotu vždy po dobu jedné hodiny. Kalcinačními procesy byly získány kompozity s označením uvedeným v tabulce 3. Kompozity byly označeny vždy KAZNX5, kde *X*...je teplota kalcinace (od teploty 200 °C až po teplotu 1000 °C) a 5...je obsah oxidu zinečnatého v připraveném kompozitu (tzn. 50 hmotnostních procent).

Z hmotnostních úbytků během procesu kalcinace byla pro každou teplotu stanovena ztráta žíháním. Na obrázku 7 je graficky znázorněna ztráta žíháním v závislosti na teplotě pro kompozit KAZN15. Pro posouzení kvality jednotlivých kalcinačních produktů a jejich vzájemné porovnání byly provedeny standardní metody testování fotoaktivity.

Tabulka 3. Přehled připravených kompozitů, ztráta žíháním (%) a fotokatalytická aktivita (%).

Kompozit	Ztráta žíháním [%]	Fotokatalytická aktivita [%]
KAZN15	-	45
KAZN25	0,7	39
KAZN35	1,4	57
KAZN45	1,6	44
KAZN55	5,2	82
KAZN65	6,8	95
KAZN75	7,4	64
KAZN85	7,4	44
KAZN95	7,5	33
KAZN105	7,6	2



Obrázek 7. Ztráta žíháním v závislosti na teplotě pro kompozit KAZN15.

III. Praktická část

III. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia

III. 3. 1. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

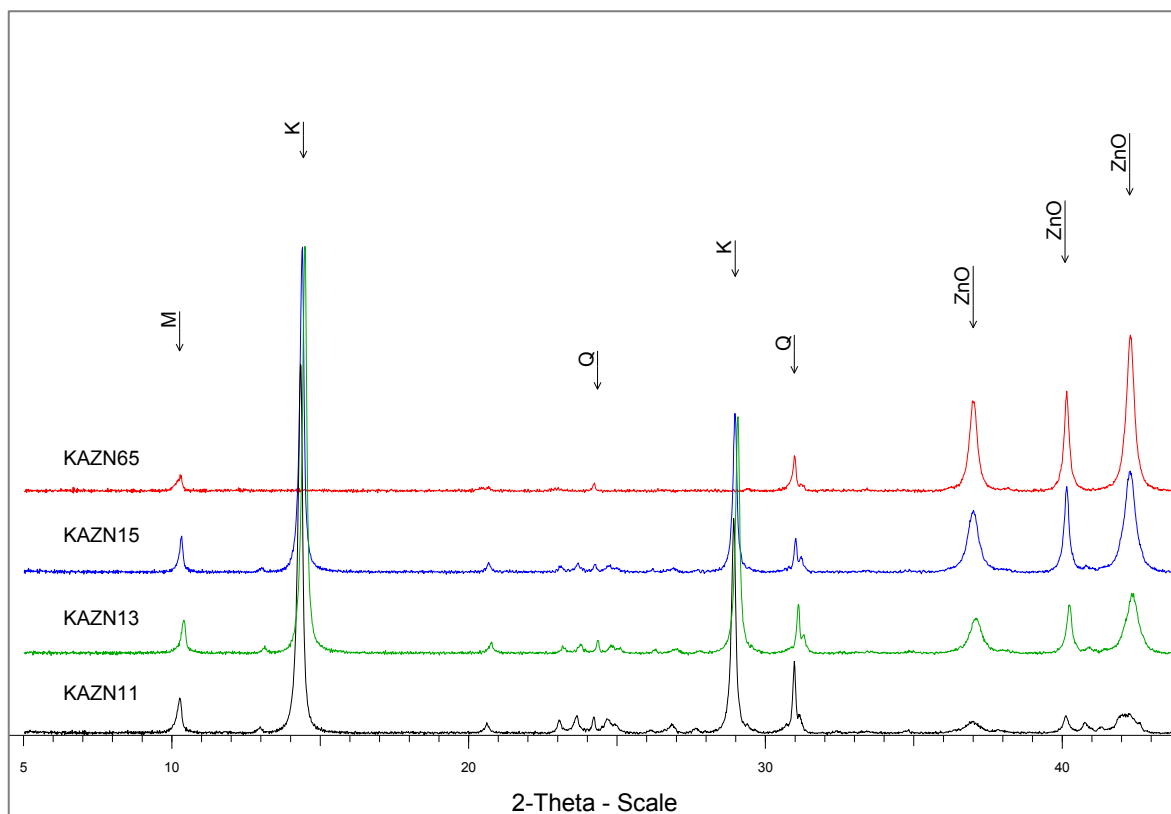
Na obrázku 8 jsou uvedeny XRPD spektra připravených kompozitů. Práškové difrakční záznamy připravených fotokatalyzátorů byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance. Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004.

Rentgenová prášková difrakční analýza prokázala přítomnost kaolinitu (K, PDF číslo 75-1593), muskovitu (M, PDF číslo 7-0042), oxidu zinečnatého (ZnO, PDF číslo 70-2551) a křemene (Q, PDF číslo 85-0798) ve vzorku. Z uvedených difrakčních záznamů je zřejmé, že s rostoucím obsahem oxidu zinečnatého v kompozitu a jeho kalcinací dochází k zaostření a zvýšení intenzity píku oxidu zinečnatého, což je dáno rekrystalizací a růstem krystalových zrn ZnO. Při kalcinaci kompozitu na teplotu 600 °C (KAZN65) došlo současně k vymizení píku kaolinitu v důsledku fázové přeměny kaolinit → metakaolinit.

Velikost krystalitu oxidu zinečnatého byla vypočtena z profilu difrakční linie 101 podle Scherrerovy rovnice [17], jako standard byl použit LaB₆. Vypočtené hodnoty velikosti krystalitu Lc [nm] pro ZnO jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4. Velikost krystalitu Lc [nm] pro připravené kompozity.

Kompozit	Velikost krystalitu Lc [nm]
KAZN11	14,8
KAZN13	27,1
KAZN15	30,5
KAZN65	45,1

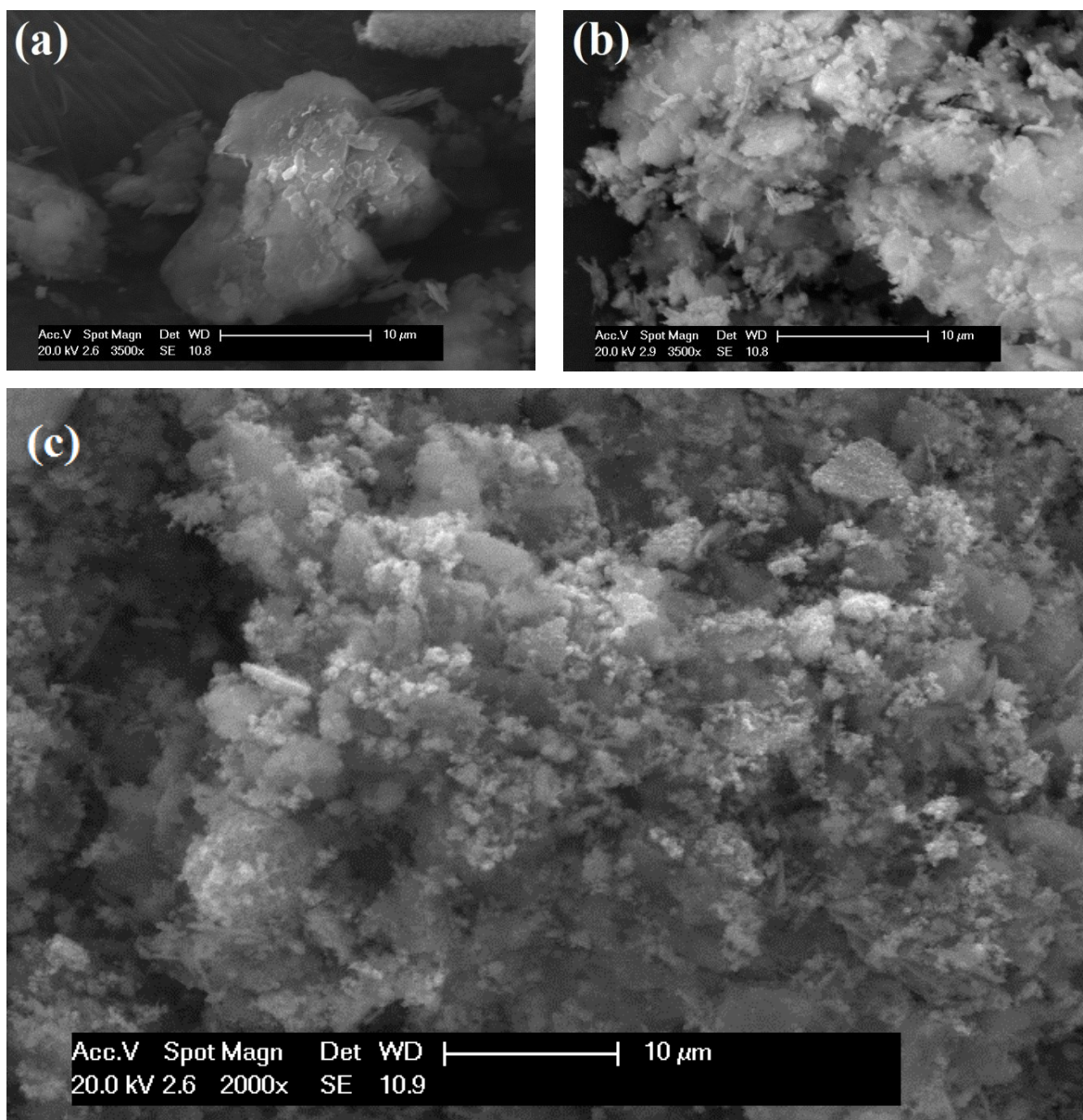


Obrázek 8. XRPD spektra připravených kompozitů.

III. 3. 2. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje pozorování povrchů vzorků - v našem případě oxidu zinečnatého na povrchu kaolinitové matrice. Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie byly získány pomocí přístroje SEM PhilipsXL30 (PHILIPS) prostřednictvím detektoru sekundárních elektronů. Na obrázku 9 jsou uvedeny snímky SEM nanočástic ZnO na kaolinitové matrici (a) KAZN11, (b) KAZN13 a (c) KAZN15.

Skenovací elektronová mikroskopie ukazuje, že nanočástice ZnO jsou ukotveny na povrchu kaolinitové matrice. Z obrázku je rovněž patrné, že s rostoucím procentuálním zastoupením oxidu zinečnatého v připravených kompozitech je kaolinitová matrice více pokryta, což je v souladu s výsledky rentgenové fluorescenční analýzy.



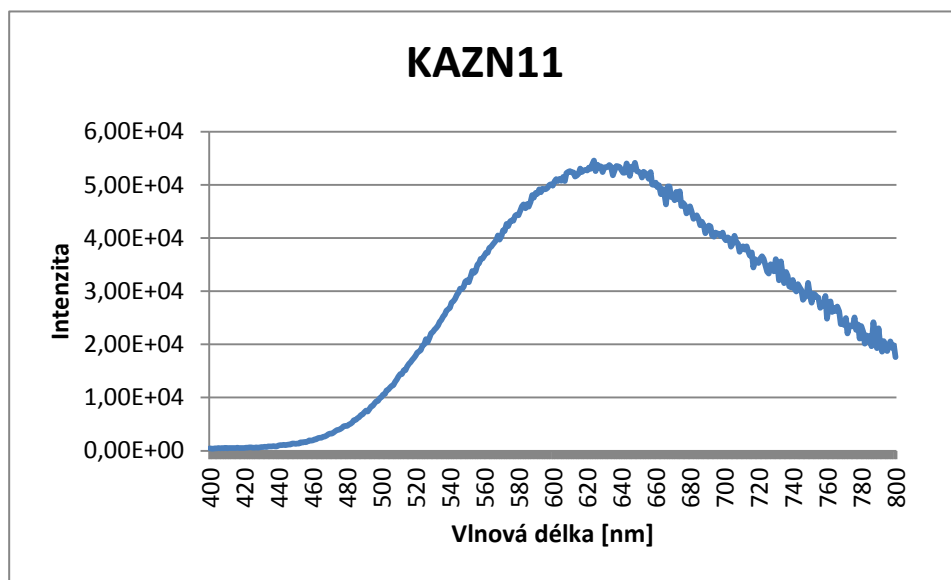
Obrázek 9. SEM nanočástic ZnO na kaolinitové matrici: (a) KAZN11, (b) KAZN13 a (c) KAZN15.

III. 3. 3. Fotoluminiscenční spektroskopie (PL)

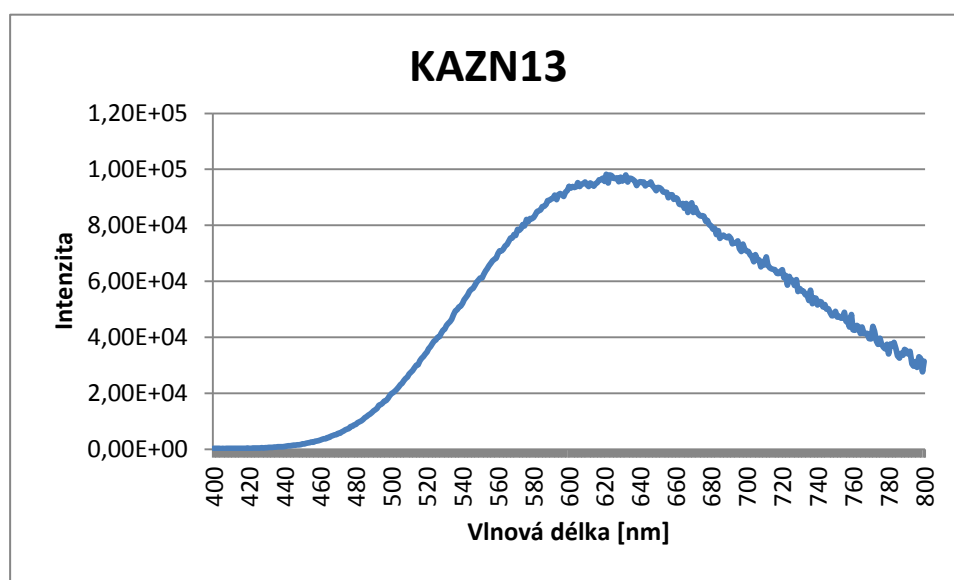
Fotoluminiscence je zářivá rekombinace excitovaných nosičů náboje. Jde o děj opačný k absorpci fotonu. Při absorpci dodává foton energii nutnou pro přechod do excitovaného stavu. Fotoluminiscenční spektroskopie slouží k charakterizaci polovodičových materiálů, zejména k vysvětlení fyzikálních procesů doprovázejících zářivou rekombinaci excitovaných nosičů náboje. Významným způsobem doplňuje další základní metody charakterizace polovodičů, jako jsou například rentgenová difrakce a elektronová mikroskopie. Uvedené charakterizační metody jsou důležité pro stanovení dílčích vlastností studovaných materiálů a pro úplnou charakterizaci materiálu je nutné získat co nejkomplexnější informace. Fotoluminiscenční spektroskopie poskytuje při studiu nanostrukturního materiálu důležité informace o energetické struktuře a rekombinačních procesech v nanokrystalech [18].

Oxid zinečnatý jako polovodič je dobře známý pro svoje luminiscenční vlastnosti. Zejména nanostrukturní ZnO je dobře využitelný pro různé optické aplikace. U čistých nanokrystalů oxidu zinečnatého jsou obvykle pozorovány dva hlavní druhy emisí. Emise může vzniknout z přímé rekombinace excitovaného páru elektron-díra (excitonová emise). Relativně slabý a úzký pík by se dal očekávat v UV oblasti s maximem blízko vlnové délky odpovídající energie zakázaného pásu. Jeho pozice závisí na velikosti energetické mezery mezi pásmy a je ovlivněna kvantovým efektem. V reálné krystalové struktuře, která je defektní, vzniká široký pík. Defekty ve struktuře mohou sloužit jako velmi účinné místa pro světelně excitovaný nosič náboje, a tak může být emise díry převažující nebo dokonce jediným zářivým přechodem, ke kterému dochází v případě nanokrystalů [11, 19].

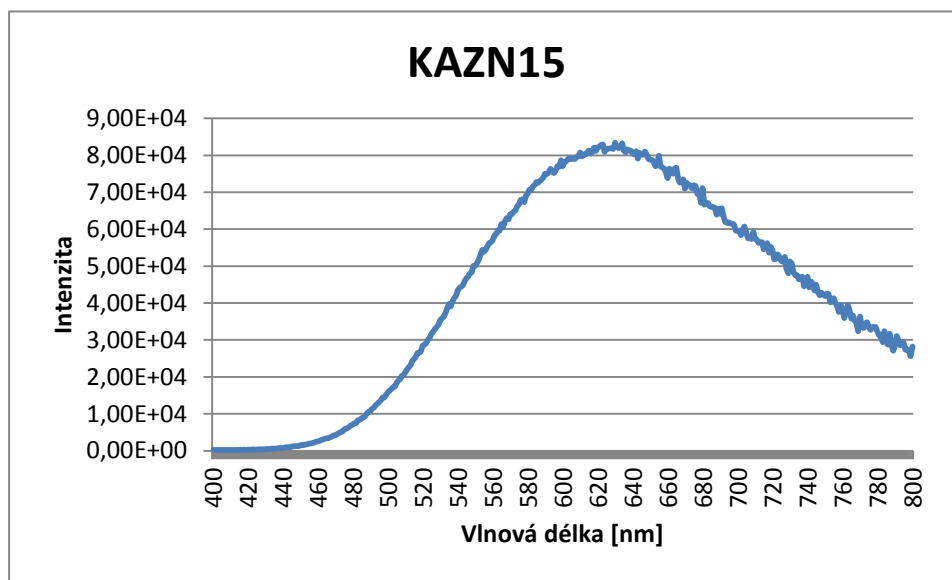
Fluorescenční spektra byla měřena na fluorescenčním spektrometru FLS900 (Edinburgh Instruments, UK). Na obrázku 10, 11 a 12 jsou zobrazeny typické emisní spektra připravených kompozitů. Můžeme na nich pozorovat velmi široký emisní pás v rozmezí od cca 450 nm do blízké infračervené oblasti s maximem okolo 625 nm. V našem experimentu nebyla detekována žádná excitonová emise v UV oblasti, což je způsobeno přítomností nečistot v polovodičové struktuře syntetizovaných nanokompozitů [11, 19].



Obrázek 10. Emisní spektrum KAZN11.



Obrázek 11. Emisní spektrum KAZN13.



Obrázek 12. Emisní spektrum KAZN15.

-
- [11] KHAORAPAPONG, Nithima, Nuttaporn KHUMCHOO a Makoto OGAWA. Preparation of zincoxide–montmorillonite hybrids. *Materials Letters* [online]. 2011, vol. 65, issue 4, s. 657-660 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0167-577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.11.052. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X10010232>
- [17] P. SCHERRER: Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Roentgen rays, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen* (1918), vol. 2, s. 96-100.
- [18] DIAN, J. a I. JELÍNEK. Viditelná fotoluminiscence na bázi křemíku. *Chemické listy* [online]. 2010, roč. 104, č. 8, s. 770-777 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_770-777.pdf
- [19] VAN DIJKEN, A., E.A. MEULENKAMP, D. VANMAEKELBERGH a A. MEIJERINK. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. *Journal of Luminescence* [online]. 2000, vol. 87-89, s. 454-456 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0022-2313. DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00482-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231399004822>

III. Praktická část

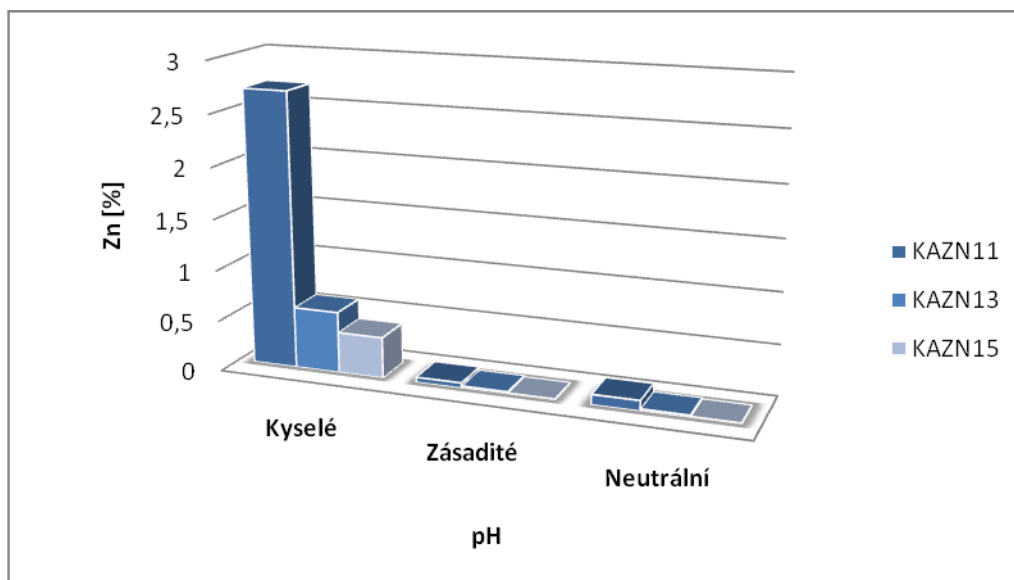
III. 4. Testy vyluhovatelnosti, antibakteriální a fotokatalytická aktivita

III. 4. 1. Testy vyluhovatelnosti

Z důvodu možných environmentálních rizik byly nanokompozity KAZN11, KAZN13 a KAZN15 podrobeny testům vyluhovatelnosti. Připravené kompozitní materiály byly dynamicky diskontinuálně louhovány podle normované metody ČSN EN 12457-4 v kyselém (H_2SO_4), neutrálním (demineralizovaná voda) a zásaditém prostředí (NaOH). Rozličná kyselost a zásaditost vody simuluje skutečné podmínky lépe než samotná destilovaná voda. Louhování bylo provedeno v dynamickém diskontinuálním reaktoru HEIDOLPH RELAX 20 po dobu 24 hodin. Takto připravené roztoky byly odstředěny pomocí přístroje ROTINA 420 (3000 ot/min po dobu 30 minut). Následně byly zfiltrvány přes hustý filtrační papír 84 g/m^2 [20].

Ve vodné části byl měřen obsah vyluhovaných látek, pH a vodivost. Zinek byl stanoven na atomovém absorpčním spektrometru UNICAM 969 s plamenovou atomizací. Zbylé prvky byly stanoveny na atomovém emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem SPECTRO CIROS VISION (AES-ICP). Na obrázku 13 je schematicky znázorněno procentuální zastoupení uvolněného zinku v závislosti na kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí. Výsledky prokázaly, že připravené kompozity jsou netoxické pro životní prostředí. Jinými slovy řečeno, nanočástice oxidu zinečnatého jsou pevně ukotveny na kaolinitové matici [20].

Z testů vyluhovatelnosti je dále patrné, že k největšímu uvolňování zinku docházelo v kyselém prostředí, což bude předmětem dalších studií. Výsledky testů vyluhovatelnosti se podařilo prezentovat na 4. ročníku mezinárodní konference NANOCON 2012 [20].



Obrázek 13. Procentuální zastoupení uvolněného zinku v závislosti na kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí.

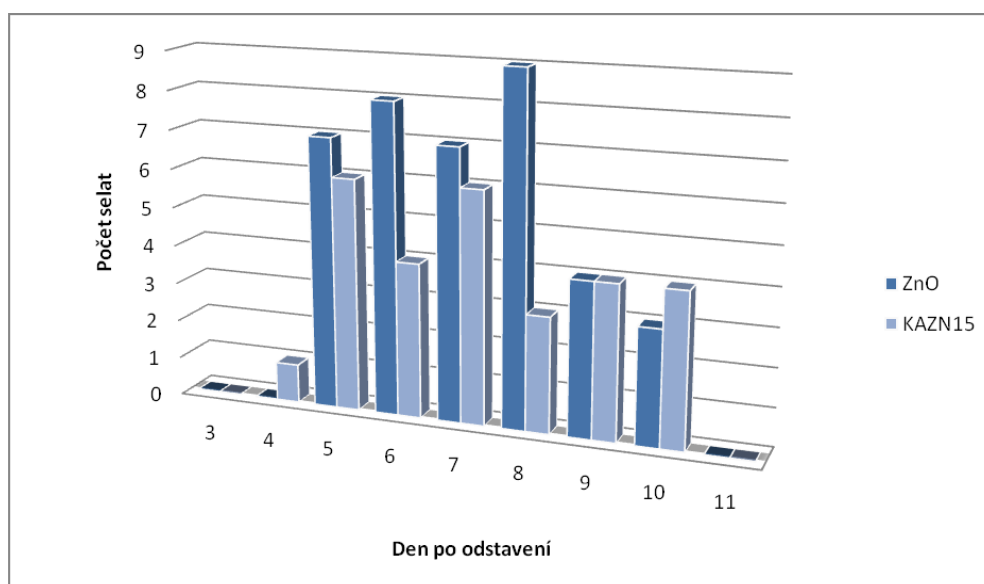
III. 4. 2. Antibakteriální aktivita

Od doby, kdy byla Evropskou Unií zakázána podpůrná růstová antibiotika pro odstavená selata, zvýšil se u nich počet průjemových onemocnění, které vedou k nárůstům jejich úmrtnosti. Toto průjemové onemocnění způsobují patogenní kmeny enterotoxické bakterie *Escherichie coli* (ETEC), které kolonizují tenké střevo selat po ukončení jejich kojení [15].

Během posledních let se stal oxid zinečnatý univerzálním lékem pro řešení těchto průjemových onemocnění, protože je relativně levný a dostupný. Přestože mechanismus, kterým zinek snižuje výskyt průjemových onemocnění, není zcela jasný, jeho pozitivní vliv na stabilitu a rozmanitost střevní mikroflóry, na zvýšení růstové schopnosti a odolnosti selat proti patogenu byl prokázán v mnoha studiích. Profylaktické dávky ZnO, zabráňující průjemovým onemocněním, byly však velmi vysoké- okolo 2500 až 3000 ppm denně. Tyto vysoké dávky bylo navíc nutné podávat po dva až tři týdny. Selata vylučovala 80-90 % oxidu zinečnatého obsaženého v těchto doplňcích stravy. Exkrementy obohacené zinkem se poté rozkládaly v zemědělské půdě a staly se tak znečišťujícím polutantem životního prostředí. Proto se vyvíjejí nové metody, které by neobsahovaly tak velké množství zinku v doplňcích stravy pro selata [15].

Jednou z těchto možností je právě použití kompozitu kaolinit/ZnO. Při testech, v nichž byl použit připravený kompozit KAZN15 s koncentrací 1225 ppm se prokázalo, že má stejnou účinnost jako makroskopický oxid zinečnatý, ovšem při dvojnásobné koncentraci 2500 ppm. Na obrázku 14 lze pozorovat výsledky těchto studií. Použití menší koncentrace zinku vede k jeho sníženému obsahu ve stolici selátek. Vysoká účinnost tohoto kompozitu je způsobena schopností ZnO deaktivovat a zničit bakterii. Tento proces je způsoben porušením buněčné membrány a reaktivností kyslíku [15].

Modifikované jíly nesoucí kovové kationty přitahují některé bakterie kvůli opačnému elektrostatickému náboji. Proto se někteří autoři domnívají (Gonzalez et al., 2004), že antibakteriální schopnost upravených jíků může být způsobena buď elektrostatickou přitažlivostí, která udrží bakterii na svém povrchu, nebo postupným uvolňováním kovových kationtů, jenž mohou bakterii zničit [15].

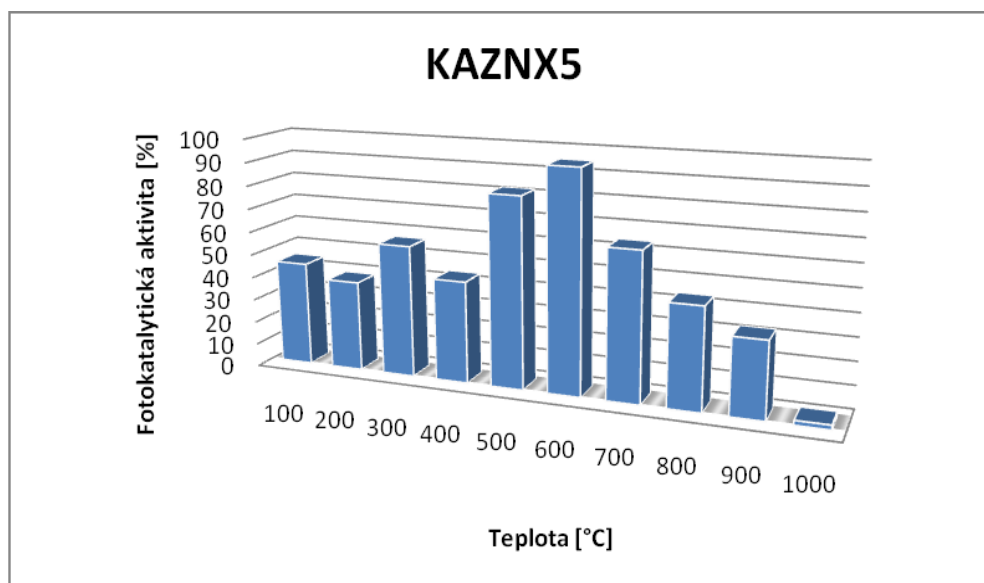


Obrázek 14. Počet selat s průjemovým onemocněním ve 3 až 11 dni.

Detailní popis testování antibakteriální aktivity připraveného kompozitu s 50 % obsahem oxidu zinečnatého byl shrnut v článku, který byl zaslán do zahraničního impaktovaného časopisu Environmental Chemical Engineering [15].

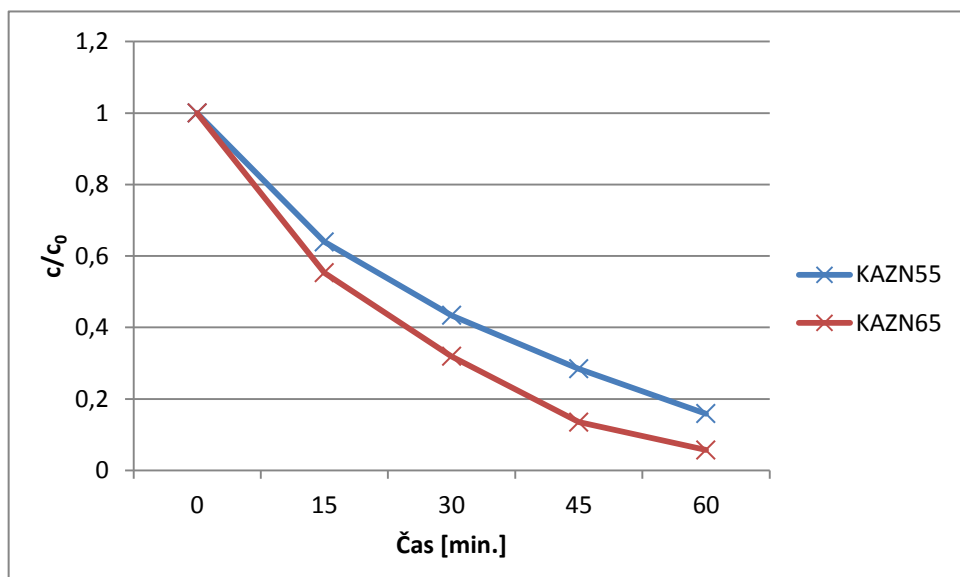
III. 4. 3. Fotokatalytická aktivita

Pro posouzení kvality jednotlivých kalcinačních produktů a jejich vzájemné porovnání byly provedeny standardní metody testování fotoaktivity. Za tímto účelem byla proto u všech těchto kalcinovaných vzorků zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita. Na obrázku 15 jsou shrnuty hodnoty výsledné fotokatalytické aktivity v závislosti na teplotě pro kompozit KAZN15.



Obrázek 15. Fotokatalytická aktivita v závislosti na teplotě pro kompozit KAZN15.

Z obrázku 15 je patrné, že největší fotokatalytická aktivita byla stanovena v případě kompozitu kaolinit/ZnO kalcinovaného na teplotu 600 °C. Experimentálně byla zjištěna optimální teplota kalcinace, při které se nejenom zvyšují fotodegradační účinky připraveného nanokompozitu, ale rovněž dochází k transformaci nosné kaolinitové matrice, která v tomto stavu vykazuje latentně hydraulické vlastnosti. V případě kompozitů s nejvyšší fotokatalytickou aktivitou (KAZN55, KAZN65) byl sledován úbytek koncentrace organického barviva v závislosti na čase. Výsledky změny koncentrace barviva Acid Oranž 7 jsou uvedeny na obrázku 16. Již po 15 minutách dochází k téměř polovičnímu úbytku koncentrace organického barviva vzhledem k jeho původnímu množství.



Obrázek 16. Časová závislost úbytku koncentrace barviva Acid Oranž 7 pro kompozity KAZN55 a KAZN65.

[15] TRCKOVA, M., H. PRIKRYLOVA VONDRUSKOVA, Z. SRAMKOVA ZAJACOVA, K. MAMULOVA KUTLAKOVA, V. MATEJKA, J. KUKUTSCHOVA, Z. ZRALY a P. ALEXA. *Effect of kaolinite bearing ZnO nanoparticles on the post-weaning diarrhoea in weaned piglets*. Brno, 2012.

[20] CIHLÁŘOVÁ, M., K. MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, V. FOLDYNA a J. SEIDLEROVÁ. Stability of photoactive composite kaolinite/ZnO. *NANOCON* [online]. 2012, s. 1-5 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <http://www.nanocon.eu/files/proceedings/04/reports/720.pdf>

Poznámky:

ppm - částic na jeden milion (parts per milion)

IV. Závěr

Předmětem bakalářské práce byla syntéza fotoaktivního nanokompozitu typu kaolinit (nosná matrice)/nanočástice oxidu zinečnatého (fotoaktivní látka) a hledání možností jeho uplatnění v praxi, zejména v oblasti fotokatalytických a antibakteriálních aplikací.

V první fázi bakalářské práce byla vybrána vhodná jílová matrice, přičemž důraz byl kladen nejen na její vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti, ale rovněž na nízkou cenu a snadnou dostupnost. Jako nosič byl vybrán směsný kaolin KKAF (firma LB MINERALS, s.r.o.). Stejně nároky byly kladeny na prekurzor, tedy na látku, sloužící během přípravy k tvorbě samotných fotoaktivních nanočástic ZnO. Jako vhodný prekurzor pro přípravu nanočástic oxidu zinečnatého byl vybrán chlorid zinečnatý (firma Lach-Ner, s.r.o.). Následovala optimalizace postupu přípravy nanokompozitu s cílem dosáhnout reprodukovatelných výsledků. Byla vypracována metodika přípravy nanokompozitu a v současnosti lze zvolením vhodného poměru vstupních látek připravit kompozit s požadovaným množstvím fotoaktivních nanočástic ZnO.

V druhé fázi bakalářské práce byly připravené nanokompozity charakterizovány prostřednictvím rentgenové fluorescenční spektrofotometrie, skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy a fotoluminiscenční spektroskopie. Souhrn těchto metod poskytl cenné informace o vlastnostech a struktuře syntetizovaných kompozitů. Výhodou této technologie je eliminace environmentálních rizik nanočástic ZnO, ty jsou pevně ukotvené na kaolinitové matrici. V rámci bakalářské práce byly studovány výluhy těchto připravených nanokompozitů. Charakterizace obsahu těchto výluhů byla prováděna v závislosti na pH použité vody. Výsledky testů prokázaly, že fotoaktivní nanočástice oxidu zinečnatého jsou na kaolinitové matrici ukotveny dostatečně pevně.

Bylo zjištěno, že fotokatalytickou aktivitu připraveného nanokompozitu lze dále zvýšit jeho kalcinací. Experimentálně byla zjištěna optimální teplota kalcinace, při které se nejenom zvyšují fotodegradační účinky nanokompozitu, ale rovněž dochází k transformaci nosné kaolinitové matrice, která v tomto stavu vykazuje latentně hydraulické vlastnosti.

Během posledních let se stal oxid zinečnatý univerzálním lékem pro řešení průjemových onemocnění selat, protože je relativně levný a dostupný. Bylo zjištěno, že připravený kompozit kaolinit/ZnO, který obsahoval 50 hmotnostních procent oxidu zinečnatého, vykazoval antibakteriální aktivitu vůči patogennímu kmenu enterotoxické bakterie *Escherichia coli*.

Bakalářská práce svým tematickým zaměřením navazovala na úspěšně ukončený projekt MPO FT-TA4/025 „Nanomateriály nové generace a jejich průmyslové aplikace“. Výsledky bakalářské práce byly prezentovány na dvou workshopech (mezinárodním i tuzemském), které byly pořádány v rámci projektu CZ.1.07/2.3.00/20.0074 „Nanotechnologie - báze pro mezinárodní spolupráci“. Rovněž byly výsledky bakalářské práce předmětem příspěvku na 4. mezinárodní konferenci NANOCON 2012. V rámci bakalářské práce vznikla spolupráce s výzkumným ústavem veterinárního lékařství v Brně, kde byla testována antibakteriální aktivita připravených kompozitů. Výsledky této spolupráce byly shrnuty v článku, který byl zaslán do zahraničního impaktovaného časopisu *Environmental Chemical Engineering*.

Nanokompozit, jehož nosná složka (kaolinitová matrice) vykazuje po kalcinaci latentně hydraulické vlastnosti při zachování fotodegradační schopnosti nanočástic ZnO, představuje moderní, mnohostranně využitelný materiál s přidanou hodnotou. Kompozit kaolinit/ZnO je připraven z levných a snadno dostupných vstupních surovin, lze jej tedy vyrábět průmyslově a jeho příprava není omezena pouze na laboratorní množství.

Použitá literatura

- [1] KAEGI, R., A. ULRICH, B. SINNET, R. VONBANK, A. WICHSER, S. ZULEEG, H. SIMMLER, S. BRUNNER, H. VONMONT, M. BURKHARDT a M. BOLLER. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* [online]. 2008, č. 156, 233–239 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0269-7491. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.08.004. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science/article/pii/S0269749108004144>
- [2] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. *Zinc Oxide: Form Fundamental Properties Towards Novel Application*. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.
- [3] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K. *Příprava a vlastnosti nanočástic oxidu přechodných kovů na kaolinitové matrici*. Ostrava, 2011. Disertační práce. VŠB - Technická universita Ostrava. Vedoucí práce P. Čapková.
- [4] GREENWOOD, N. N. a A. EARBshaw. *Chemie prvků*. První vydání. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [5] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Sphalerite-unit-cell-3D-balls.png>
- [6] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png
- [7] HERRMANN, J. M., C. DUCHAMP, M. KARKMAZ, B. T. HOAI, H. LACHHEB, E. PUZENAT a C. GUILLARD. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, č. 146, 624–629 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0304-3894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.095. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science/article/pii/S030438940700555>

- [8] HOCHMANNOVÁ, L. a J. VYTRÁSOVÁ. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antibakteriální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy* [online]. 2009, č. 104, s. 940-990 [cit. 2013-04-21]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf
- [9] XU, Xiaoling, Hemiao PANG, Zuowan ZHOU, Ximei FAN a Yong WANG. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. *Advanced Powder Technology* [online]. 2011, č. 22, 634–638 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0921-8831. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.017. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science/article/pii/S0921883110001949#>
- [10] BACCOUR, H., M. MEDHIOUB, F. JAMOUISSI, T. MHIRI a A. DAOUD. Mineralogicalevaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. *Materials Characterization* [online]. 2008, vol. 59, issue 11, s. 1613-1622 [cit. 2013-05-07]. ISSN 1044-5803. DOI: 10.1016/j.matchar.2008.02.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580308000685>
- [11] KHAORAPAPONG, Nithima, Nuttaporn KHUMCHOO a Makoto OGAWA. Preparation of zincoxide–montmorillonite hybrids. *Materials Letters* [online]. 2011, vol. 65, issue 4, s. 657-660 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0167-577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.11.052. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X10010232>
- [12] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Vydání první. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [13] HU, Caihong, Zhaotong YOU, ZhaoShuang LUAN a Weifen LI. ZincOxide–Montmorillonite Hybrid Influences Diarrhea, Intestinal Mucosal Integrity, and Digestive Enzyme Activity in Weaned Pigs. *Biological Trace Element Research* [online]. 2012, č. 149, 190–196 [cit. 2013-04-23]. ISSN 1559-0720. DOI: 10.1007/s12011-012-9422-9. Dostupné z: <http://80.link.springer.com/dialog.cvut.cz/article/10.1007%2Fs12011-012-9422-9>

- [14] Centrum nanotechnologií: Přístrojové vybavení Centra nanotechnologií. *VŠB - Technická univerzita Ostrava* [online]. 2013 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <http://www.vsb.cz/9360/cs/okruhy/pristrojove-vybaveni/>
- [15] TRCKOVA, M., H. PRIKRYLOVA VONDRUSKOVA, Z. SRAMKOVA ZAJACOVA, K. MAMULOVA KUTLAKOVA, V. MATEJKA, J. KUKUTSCHOVA, Z. ZRALY a P. ALEXA. *Effect of kaolinite bearing ZnO nanoparticles on the post-weaning diarrhoea in weaned piglets*. Brno, 2012.
- [16] SAKKAS, V.A., I.M. ARABATZIS, I.K. KONSTANTINOU, A.D. DIMOU, T.A. ALBANIS a P. FALARAS. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2004, vol. 49, issue 3, s. 195-205 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.12.008. Dostupné z: <http://80.www.sciencedirect.com/dialog.cvut.cz/science/article/pii/S0926337303005782>
- [17] P. SCHERRER: *Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Roentgen rays*, Nachr. Ges. Wiss. Gottingen (1918). vol. 2, s. 96-100.
- [18] DIAN, J. a I. JELÍNEK. Viditelná fotoluminiscence na bázi křemíku. *Chemické listy* [online]. 2010, roč. 104, č. 8, s. 770-777 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_770-777.pdf
- [19] VAN DIJKEN, A., E.A. MEULENKAMP, D. VANMAEKELBERGH a A. MEIJERINK. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. *Journal of Luminescence* [online]. 2000, vol. 87-89, s. 454-456 [cit. 2013-04-21]. ISSN 0022-2313. DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00482-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231399004822>
- [20] CIHLÁŘOVÁ, M., K. MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, V. FOLDYNA a J. SEIDLEROVÁ. Stability of photoactive composite kaolinite/ZnO. *NANOCON* [online]. 2012, s. 1-5 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <http://www.nanocon.eu/files/proceedings/04/reports/720.pdf>

Seznam zkratek

A07 - barvivo Acid Oranž 7 (Oranž II)

ETEC - bakteriální kmen Escherichia coli

eV - elektronvolt

CHTP - chelatometrická titrace

K - kaolinit

KAZN - kompozit kaolinit/ZnO

KKAF - směsný kaolin od firmy LB MINERALS, s.r.o.

Lc [nm] - velikosti krystalitu

M - muskovit

PL - fotoluminiscenční spektroskopie

ppm - částic na jeden milion (parts per milion)

Q - křemen

SEM - skenovací elektronová mikroskopie

SDD - Silicon Drift Detector

UV - ultrafialový

wt. %, hm. % - hmotnostní procenta

XRFS - rentgenové fluorescenční spektrofotometrie

XRPD - rentgenová prášková difrakční analýza



Hydrothermal synthesis of the kaolinite/ZnO composites

V. Foldyna^a* and K. Mamulová Kutláková^a

^a Nanotechnology Centre, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic

*vladimir.foldyna.st@vsb.cz

1. INTRODUCTION

ZnO has been widely used as a photocatalyst, due to its high activity, low cost and environmentally friendly feature. In this paper, the preparation of zinc oxide in the aqueous clay suspension were reported. Using a simple hydrothermal procedure the composites containing 10 wt.%, 30 wt.% and 50 wt.% of ZnO were prepared. Prepared samples were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (XRFS) and by chelatometric titration procedure (CHTP).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Kaolin sample KKAF (LB MINERALS, s.r.o.)

Pure zinc chloride anhydrous (Lach-Ner, s.r.o.)

Sodium hydroxide G.R. micropearls (Lach-Ner, s.r.o.)

2.2. Preparation of the kaolinite/ZnO composites



2.3. Results

Sample	XRFS (in wt.%)	CHTP (in wt.%)
KAZN11	9.98	8.90
KAZN13	29.94	29.08
KAZN15	49.54	48.31



Equivalence point

where symbol *I* means, that the composite was dried at 105°C, symbol *X* denotes the amount of ZnO in the final composite.

3. CONCLUSION

A variable (kaolin)/(zinc chloride, sodium hydroxide) ratio has been used in order to achieve the desired ZnO content in prepared nanocomposites. This technology minimizes environmental risks of ZnO nanoparticles, and makes manipulation with this nanocomposite safer.

4. ACKNOWLEDGEMENT

This paper has been elaborated in the framework of the Nanotechnology – the basis for international cooperation project, reg. no. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 supported by Operational Programme 'Education for competitiveness' funded by Structural Funds of the European Union and state budget of the Czech Republic.